

CROSS-LINKED TYPE SILICONE-CONTAINING COSMETIC

Publication number: JP9071505

Publication date: 1997-03-18

Inventor: IYANAGI KOICHI

Applicant: POLA CHEM IND INC

Classification:

- international: **C08G77/388; C08G77/00;** (IPC1-7): A61K7/00;
C08G77/388

- european:

Application number: JP19960019133 19960205

Priority number(s): JP19960019133 19960205; JP19950183557 19950627

Report a data error here

Abstract of JP9071505

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cosmetic improved in water repellency and compatibility with formulation component and having excellent functional characteristics and good in make-up persistence. **SOLUTION:** This cosmetic uses a cross-linked silicone obtained by cross-linking a silicone of formula I [R is a hydrocarbon which may have a substituent group; A is a divalent hydrocarbon which may have a substituent group; (n) is 0 or a natural number; (m) is a natural number, with the proviso that in either one of R and A, at least one H atom is replaced with F] with a cross-linking agent of formula II (X is a halogen other than F; Q is a divalent hydrocarbon which may have a substituent group). A compound of formula III [(p) is a natural number] is especially preferably used as the cross-linked silicone. Further, a compound of formula IV [(s), (t) and (u) are each a natural number; R<9> is an alkyl; R<10> and R<11> are each a fluoroalkyl or an alkyl (at least either one thereof is a fluoroalkyl)] is preferably used as the cross-linked silicone. The content of the cross-linked silicone is 0.1-80wt.% based on total amount.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71505

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|----------------|--------|
| A 6 1 K 7/00 | | | A 6 1 K 7/00 | J |
| C 0 8 G 77/388 | NU J | | C 0 8 G 77/388 | NU J |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

| | | | |
|--------------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-19133 | (71) 出願人 | 000113470 ポーラ化成工業株式会社 静岡県静岡市弥生町6番48号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)2月5日 | (72) 発明者 | 井柳 宏一 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ポーラ化 成工業株式会社戸塚研究所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-183557 | (74) 代理人 | 弁理士 遠山 勉 (外2名) |
| (32) 優先日 | 平7(1995)6月27日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 架橋型シリコン含有化粧品

(57) 【要約】

【課題】 化粧持ちの改善に有用な親水性と処方成分の相溶性が改善され、優れた官能特性と機能を有する化粧料を提供することを課題とする。

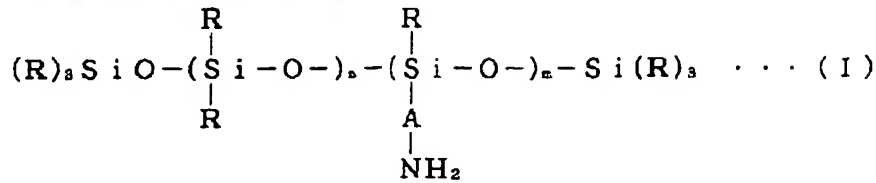
【解決手段】 化粧料の成分として、アミノ炭化水素基を有するシリコンを二塩基酸のジクロライドで架橋して得られる含フッ素架橋型シリコンを含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表される化合物を一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られる架橋型シリ

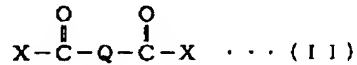
コーンを含有する化粧料。

【化1】



(式(I)中、Rは各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なってもよい。Aは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nは0又は自然数を表し、mは自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

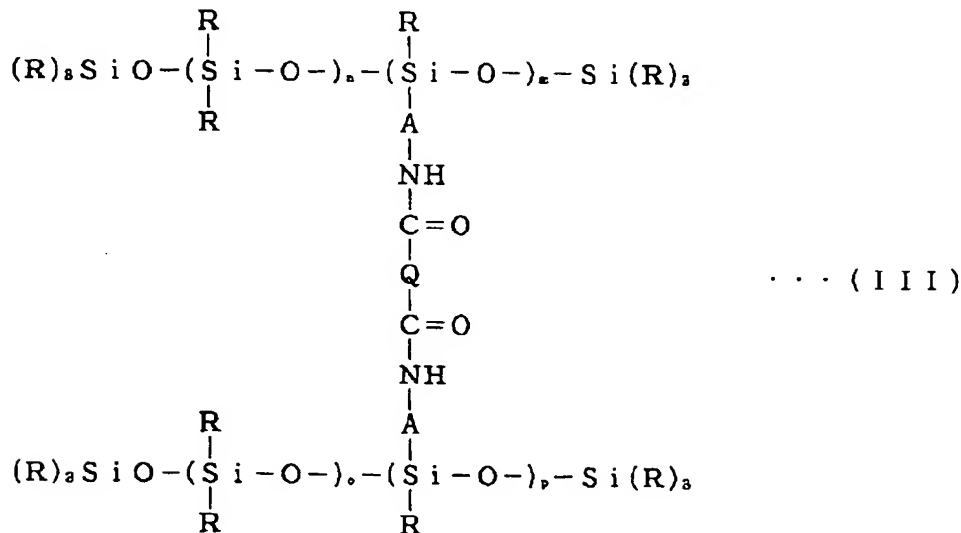
【化2】



(式(II)中、Xはフッ素原子以外のハロゲン原子を表し、Qは置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【請求項2】 架橋型シリコーンが一般式(III)で表される構造を有する、請求項1記載の化粧料。

【化3】

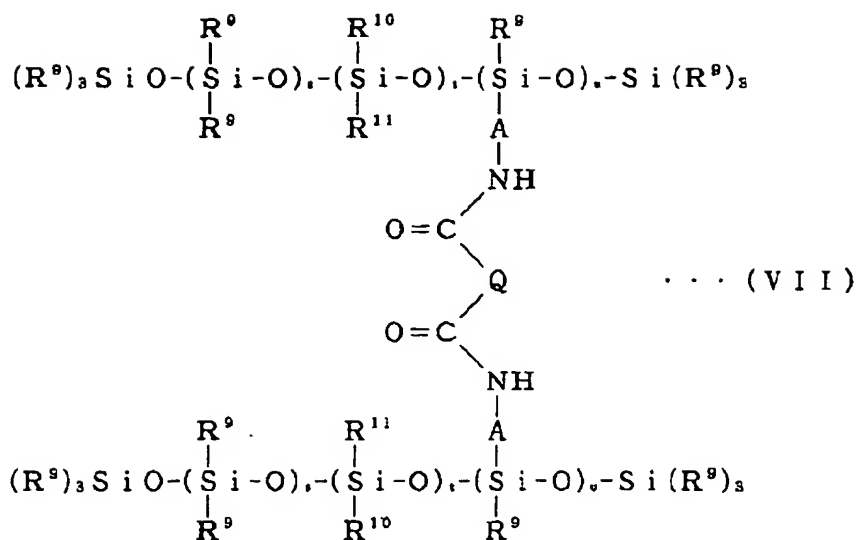


(式(III)中、Rは各々独立に、置換基を有してもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なってもよい。AおよびQは、各々置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nおよびpは各々0又は自然数を表し、mおよびpは各々自然数を表す。た

し、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【請求項3】 架橋型シリコーンが一般式(VII)で表される構造を有する、請求項1または2記載の化粧料。

【化4】

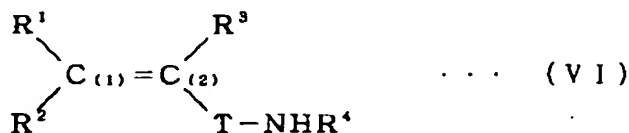
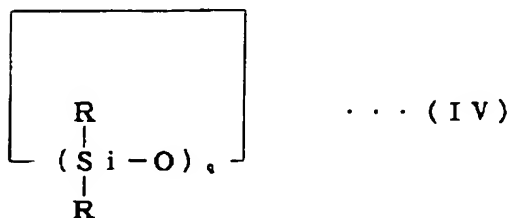


(式(VII)中、s、t、及びuは各々自然数を表す。R⁹は炭素数1~4のアルキル基を表し、これらは相互に同じであっても異なってもよい。R¹⁰およびR¹¹はフルオロアルキル基または炭素数1~4のアルキル基を表し、かつR¹⁰およびR¹¹のうちの少なくともいずれかはフルオロアルキル基である。AおよびQは各々置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【請求項4】 式(VII)のR⁹がメチル基である、請求項3記載の化粧料。

【請求項5】 架橋型シリコンが、一般式(IV)で表される化合物と一般式(V)で表される化合物とを共重合させるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物を反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工程、及び、前記工程で得られる一般式(I)で表される化合物と一般式(II)で表される化合物とを反応させる工程を含む方法により製造される、請求項1~4のいずれかに記載の化粧料。

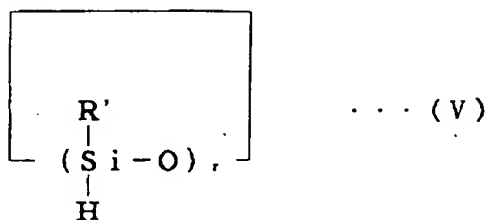
【化5】



(式(VI)中、R¹は水素原子；R²、R³、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₂₎との

(式(IV)中、Rは式(I)におけるのと同義であり、qは4以上の整数を表す。)

【化6】



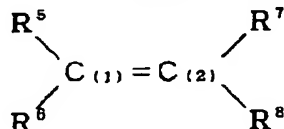
(式(V)中、R'は置換基を有していてもよい炭化水素基又は水素原子を表し、rは4以上の整数を表す。)

【化7】

結合を表す。R²は水素原子；またはR¹、R³、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基を表す。R³は

水素原子； R^1 、 R^2 、 R^4 もしくは T と結合していてもよい炭化水素基；または $C_{(1)}$ との結合を表す。 T は R^1 、 R^2 、 R^3 、または R^4 と結合していてもよい炭化水素基を表す。 R^4 は水素原子；または R^1 、 R^2 、 R^3 もしくは T と結合していてもよい炭化水素基を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、またはカルボニル基を有することができる。）

【請求項6】 架橋型シリコンが、一般式(IV)で表



(式(VIII)中、 R^5 は水素原子；または R^6 、 R^7 、もしくは R^8 と結合していてもよい炭化水素基を表す。 R^6 は水素原子； R^5 、 R^7 、もしくは R^8 と結合していてもよい炭化水素基；または $C_{(2)}$ との結合を表す。 R^7 は水素原子； R^5 、 R^6 、もしくは R^8 と結合していてもよい炭化水素基を表す。 R^8 は水素原子； R^5 、 R^6 、もしくは R^7 と結合していてもよい炭化水素基；または $C_{(1)}$ との結合を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、カルボニル基またはハロゲン基を有することができる。）

【請求項7】 架橋型シリコンの含有量が、化粧料全量に対し0.1～80重量％である、請求項1～6のいずれかに記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋型シリコンを含有する化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧品の分野において、化粧崩れは重要な問題であり、化粧崩れは化粧料原料中の親水性成分に起因すると言われていた。化粧崩れを防ぐためには、親水性の高い成分を化粧料に配合し、水に対して強固な被膜を作ることが有効であると言われていた。更に、メイクアップ化粧料などにおいては、ツヤの維持が化粧持ちを良くすることも知られていた。かかる点から、ツヤの向上、親水性の向上等の起因物質としてシリコン類が重要な原料となっている。なかでも三次元構造を有するシリコンは、親水性が格段に改善されるので、近年の注目原料である。

【0003】化粧料の分野においても、従来知られている三次元シリコンは、ポリメチルシルセスキオキサン構造或いは末端をトリアルキルシリル化したシリカの構造(シリコンワニス)をしているが、これによって作られる被膜は、柔軟性に欠けており、粉体などのコーティングをする上で、この被膜特性が災いする場合が少なかつた。特に、化粧持ちにおいて、被膜が柔軟性に

される化合物と一般式(V)で表される化合物とを共重合させるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物と一般式(VIII)で表される化合物とを反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工程を含む方法により製造される、請求項1～5のいずれかに記載の化粧料。

【化8】

... (VIII)

欠けるために皮膚より脱落し化粧くずれを起こすことがあった。

【0004】更に、近年になって、化粧崩れの原因の一つに皮脂によるくずれがあることが指摘され、親油性のみならず、親油性を有する原料の出現が望まれるようになってきた。親油性を併せて有するシリコンとしてフッ素化シリコンがあるが、他の化粧料用の成分との相溶性が良好で強固な被膜を形成するフッ素化シリコンは未だ得られていなかった。

【0005】後記一般式(I)で表されるシリコンを一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られるシリコン、取り分け、一般式(III)で表されるシリコンは、新規の化合物であり、この化合物が親水性及び親油性を有し且つ柔軟で強固な被膜を形成することは全く知られていなかった。また、後記一般式(II)で表される化合物がシリコン類の有用な架橋剤であることは全く知られていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、化粧持ちのよい化粧料を提供することを課題とする。

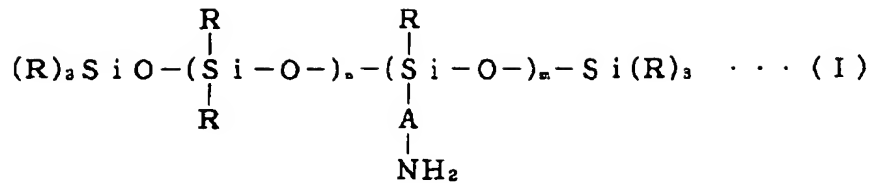
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の状況を踏まえて、化粧持ちの改善に有用な親水性及び親油性を有する柔軟な被膜を形成する素材を求めて鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(I)で表されるシリコンを下記一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られるシリコン、取り分け下記一般式(III)で表されるシリコンにそのような性質が備わっていることを見出し本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は一般式(I)で表される化合物を一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得られる架橋型シリコンを含有する化粧料、

【0009】

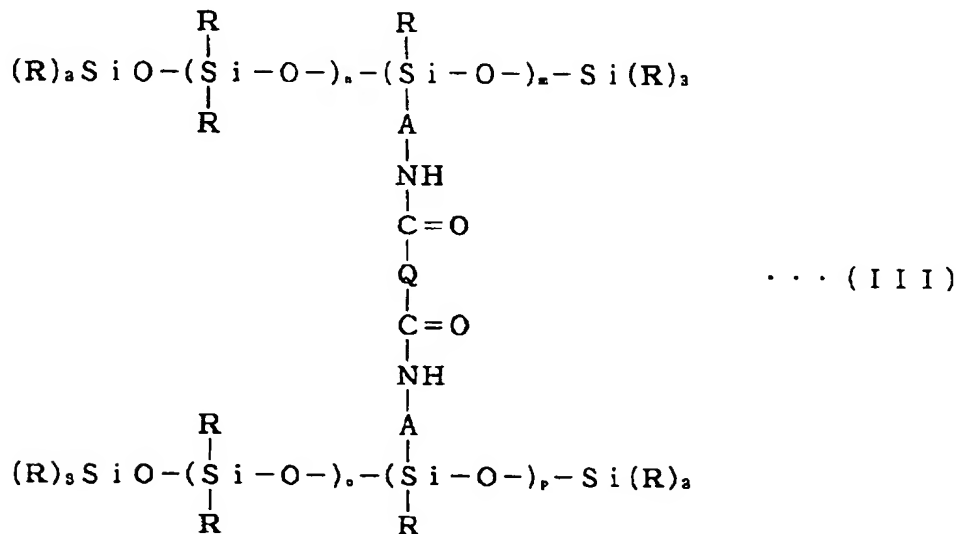
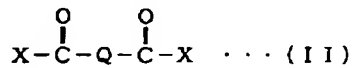
【化9】



【0010】(式(I)中、Rは各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なってもよい。Aは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nは0又は自然数を表し、mは自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【0011】

【化10】



【0015】(式(III)中、Rは各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、これらは相互に同じでも異なってもよい。AおよびQは、各々置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。nおよびoは各々0又は自然数を表し、mおよびpは各々自然数を表す。ただし、R又はAのいずれかは少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものとする。)

【0016】に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0018】(1) 本発明の必須成分である架橋型シリコーン

本発明のシリコーンは、前記一般式(I)で表されるシリコーンを一般式(II)で表される架橋剤で架橋して得

【0012】(式(II)中、Xはフッ素原子以外のハロゲン原子を表し、Qは置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【0013】好ましくは一般式(III)で表される構造を有する架橋型シリコーンを含有する化粧料、

【0014】

【化11】

られるシリコーンであり、好適な例としては一般式(II)で表される構造を有する。

【0019】一般式(I)及び(III)中、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基であるが、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基である。これらの基の炭素数は1~20が好ましく、更に好ましくは、1~10である。これは、炭化水素基が大きすぎると炭化水素基の性質が強くなるためである。中でもメチル基は製造のし易さの点でフッ素原子を含まないアルキル基として好ましい。

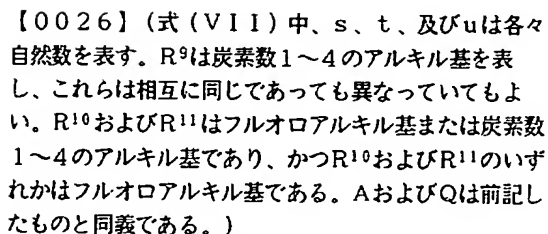
【0020】一般式(II)及び(III)中のQは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表すが、好ましいものは低鎖長の脂肪族又は芳香族の炭化水素基である。これは、架橋部分が長すぎると、シリコーン部分の特性を損なうからである。このようなQの好ましい

コーンにおける含フッ素炭化水素基の全炭化水素基に対する割合は、40～90モル%が好ましく、更に好ましくは60～80モル%である。これは、含フッ素炭化水素基の全炭化水素基に対する割合に、相溶性と撓水性のバランスに対して適切な領域があるためである。

【0021】一般式(I)及び(III)中のAは、置換基を有していてもよい二価の炭化水素基であるが、炭化水素基として好ましいものは、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ポリメチレン基である。これらの基の炭素数は1~20が好ましく、更に好ましくは1~10である。これは、炭化水素基が大きすぎると炭化水素基の性質が強く出すぎるためである。

【0022】上記式（I）及び（II）中、RまたはAのいずれかは、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されているものである。ここで、本発明のシリ

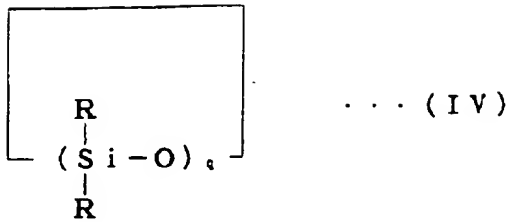
【化12】



せるか、または一般式(V)で表される化合物のみを重合させた後、これに一般式(VI)で表される化合物を反応させて一般式(I)で表される化合物を生成する工程、及び、前記工程で得られる一般式(I)で表される化合物と一般式(II)で表される化合物とを反応させる工程を含む方法により製造することができる。

【化13】

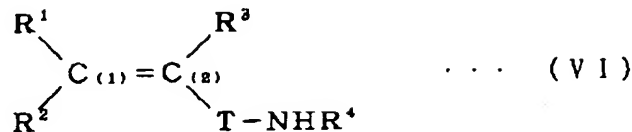
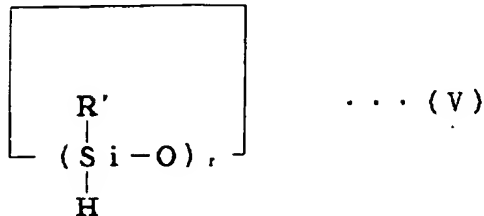
本発明のシリコーンは、例えば、一般式(IV)で表される化合物と一般式(V)で表される化合物とを共重合さ



【0029】(式(IV)中、Rは式(I)におけるのと同義であり、qは4以上の整数を表す。)

【0030】

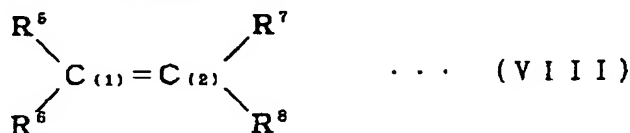
【化14】



【0033】(式(VI)中、R¹は水素原子；R²、R³、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₂₎との結合を表す。R²は水素原子；またはR¹、R³、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基を表す。R³は水素原子；R¹、R²、R⁴もしくはTと結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₁₎との結合を表す。TはR¹、R²、R³、またはR⁴と結合していてもよい炭化水素基を表す。R⁴は水素原子；またはR¹、R²、R³もしくはTと結合していてもよい炭化水素基を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、またはカルボニル基を有することができる。)

【0034】

【化16】



【0035】(式(VIII)中、R⁵は水素原子；またはR⁶、R⁷、もしくはR⁸と結合していてもよい炭化水素基を表す。R⁶は水素原子；R⁵、R⁷、もしくはR⁸と結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₂₎との結合を表す。R⁷は水素原子；R⁵、R⁶、もしくはR⁸と結合していてもよい炭化水素基を表す。R⁸は水素原子；R⁵、R⁶、もしくはR⁷と結合していてもよい炭化水素基；またはC₍₁₎との結合を表す。尚、ここでいう炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、カルボニル基またはハロゲン基を有することができる。)

【0036】本発明のシリコンの製造方法を、以下の反応式(1)に示す。本発明の方法は、具体的には、一般式(IV)の化合物と一般式(V)の化合物を重合させた後、珪素原子に結合した水素原子に一般式(VIII)に示す化合物を反応させ、しかる後に、残存してい

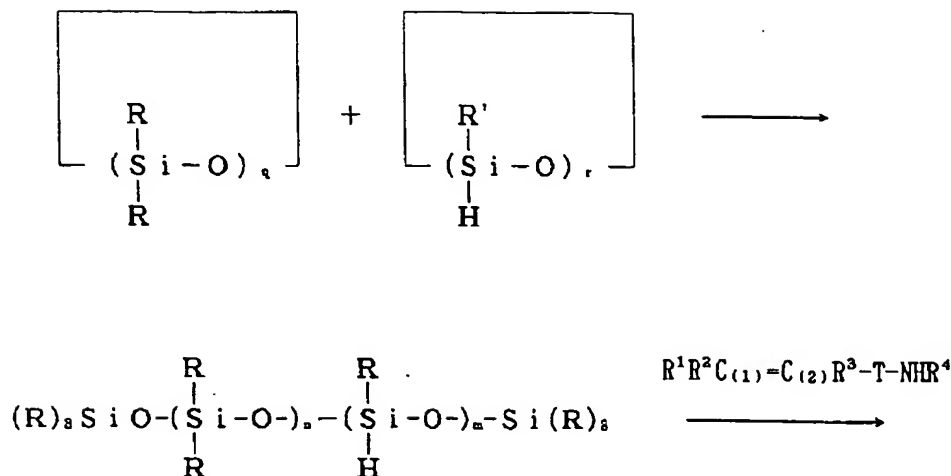
る珪素原子に結合した水素原子と一般式(VI)の化合物を反応させ、アミノ基を側鎖に導入して一般式(I)に表される化合物と為し、このアミノ基に一般式(III)で表される架橋剤を反応させ、架橋構造を導入することにより、一般式(III)のシリコンを得ることができる。これらは、通常のシリコン製の製造方法に準じれば容易に製造できる。

【0037】又、本発明のシリコンは、一般式(V)に示される化合物のみを開環重合させ、珪素に結合した水素原子の一部を一般式(VIII)に示される化合物と反応させ、しかる後に残存している珪素に結合した水素原子と一般式(VI)に示される化合物と反応させ、これに一般式(III)で表される架橋剤を反応させて得ることもできる。

【0038】

【化17】

【反応式(1)】



【0039】(R、A、m、n、X、Q、o、p、q、r、T、W、Yはそれぞれ前記したものと同義である。)

【0040】ここで、前記一般式(IV)で表される化合物の具体例としては、ポリジメチルシロキサン環状四量体、ポリジエチルシロキサン環状四量体、ポリジプロピルシロキサン環状四量体、ポリジブチルシロキサン環状四量体、ポリメチルビニルシロキサン環状四量体、ポリジフェニルシロキサン環状四量体、ポリフェニルメチルシロキサン環状四量体等が挙げられる。

【0041】前記一般式(V)で表される化合物の具体例としては、ポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体、ポリエチルヒドロジェンシロキサン環状四量体、ポリジフェニルヒドロジェンシロキサン環状四量体等が挙げられる。

【0042】前記一般式(VI)で表される化合物の具体例としては、2-ブテニルアミン、3-ブテニルアミン、プロパルギルアミン、2-シクロヘキセニルアミン、1-アリルピペラジン、1-プロパルギルピペラジン、アクリルアミド、メタクリルアミド、1-(4-フルオロ-2-ブテニル)ピペラジン等が挙げられる。

【0043】前記一般式(VII)で表される化合物の具体例としては、1-ペンテン、ブチルアクリレート、オレイン酸メチル、2-ブテン-1, 4-ジオールジアセテート、N-アリルピペラジン、1, 4-ビス(アリルピペラジン)、4, 4, 4-トリフルオロ-1-ブテン、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1-(2-ブテニル)-4-(2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル)ピペラジン等が挙げられる。

【0044】かくして得られたシリコーンは親水性及び

親油性に優れるため、化粧品原料として大変有益である。

【0045】以下に製造例を挙げて、これらのシリコーンの製造方法について更に詳しく説明する。

【0046】<製造例1>ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱攪拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0047】この重合体全量と10gのアリルアミンと10gの1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテンとを、トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱攪拌し、フッ化炭化水素基とアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した17gのフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ノルマルヘキサン:ジエチルエーテル=100:0→0:100)で精製し、一般式(1)に示されるシリコーン110gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式(1)のうち以下に示す化学式(1)の構造を支持していた。(シリコーン1)

【0048】

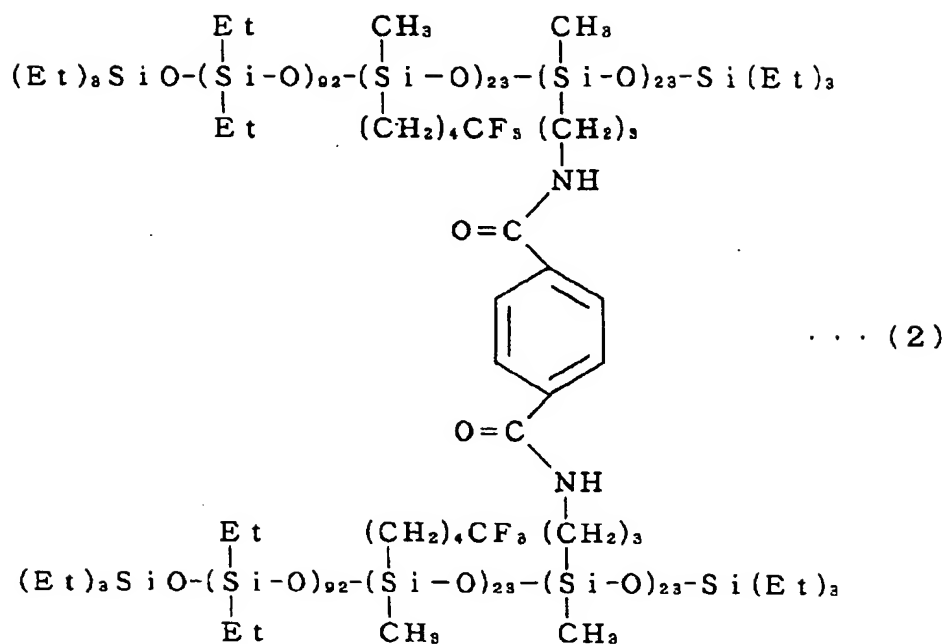
【化18】



化白金酸の存在下、トルエン500 mLを溶媒にして加熱攪拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に200 mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200 mLのトルエンに溶解した8 gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（1）に示されるシリコン98 gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13 NMRは、何れも一般式（1）のうち以下に示す化学式（2）の構造を支持していた。（シリコン2）

【0051】

【化19】



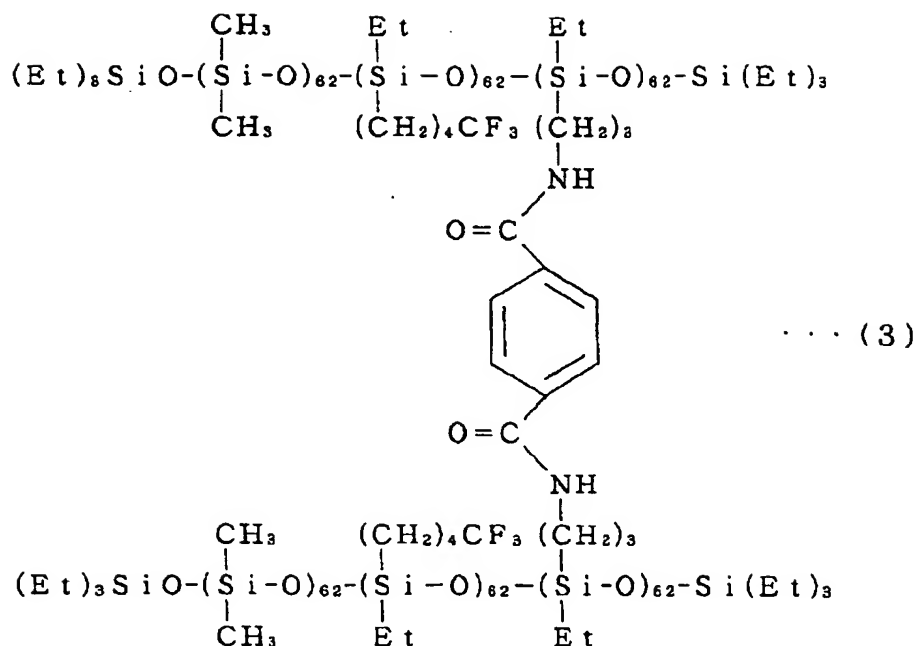
【0052】＜実施例3：シリコーンの製造例3＞ポリジメチルシロキサン環状四量体50gとポリエチルハイドロジェンシロキサン環状四量体100gと濃硫酸10gとを、トルエン中で加熱撹拌して重合させ、これに40gのヘキサエチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。得られた重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約190であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、ジメチルシロキサンとエチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1：2であることがわかった。

【0053】この重合体全量と15gのアリルアミンと5gの1, 1, 1-トリフルオロ-4-ペンテンとを、

トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱撹拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した23gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（I）に示されるシリコーン88gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（3）の構造を支持していた。（シリコーン3）

【0054】

【化20】



【0055】＜製造例4＞ポリジブチルシロキサン環状四量体100gとポリエチルハイドロジェンシロキサン環状四量体50gと濃硫酸10gとを、トルエン中で加熱撹拌して重合させ、これにヘキサブチルジシロキサン50gを加えてエンドキャッピングした。

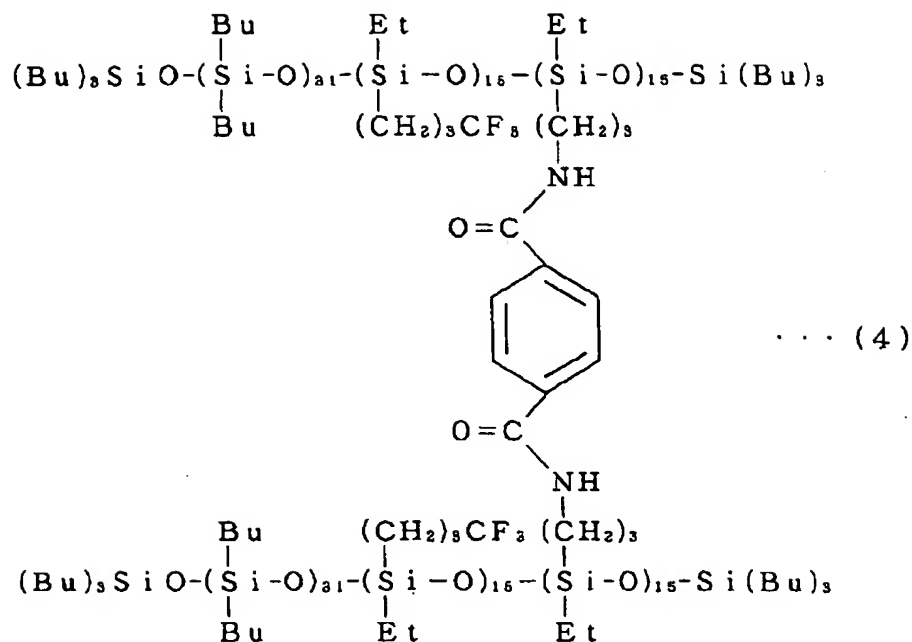
【0056】反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。得られた重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約64であった。また、プロトンNMRのアルキル基と珪素に結合した水素の比より、ジブチルシロキサンとエチルハイドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0057】この重合体全量と5gのアリルアミンと5gの1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテンとを、トル

エン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱撹拌し、フルオロアルキル基及びアミノ基を導入した。更に、この反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した15gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコン72gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（4）の構造を支持していた。（シリコン4）

【0058】

【化21】



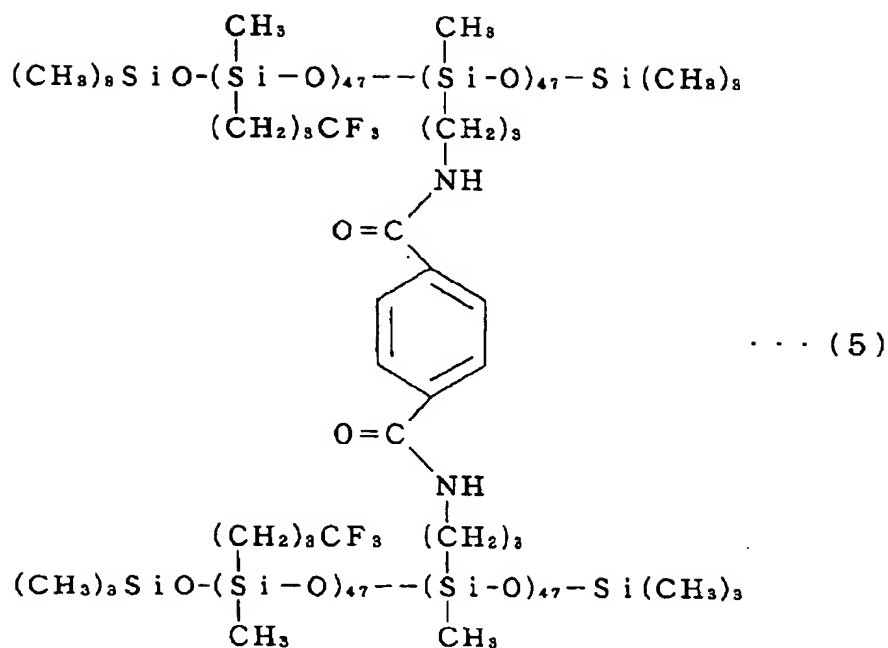
【0059】＜製造例5＞200gのポリメチルハイドロジェンシロキサン環状四量体に10gの濃硫酸とトルエン300mLを加え、3時間加熱還流し30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。このものを水洗し、更に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を留去して重合体を得た。

【0060】得られた重合体に20gのアリルアミンと20gの1,1-ジフルオロ-3-ブテンを加え、トルエン中塩化白金酸の存在下4時間加熱還流し、アミノ基とフルオロアルキル基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した30gのテレフタル酸ジクロライ

ドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコーン63gを得た。アミノ基とフルオロアルキル基の導入比はほぼ等量であった。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（5）の構造を支持していた。（シリコーン5）

【0061】

【化22】



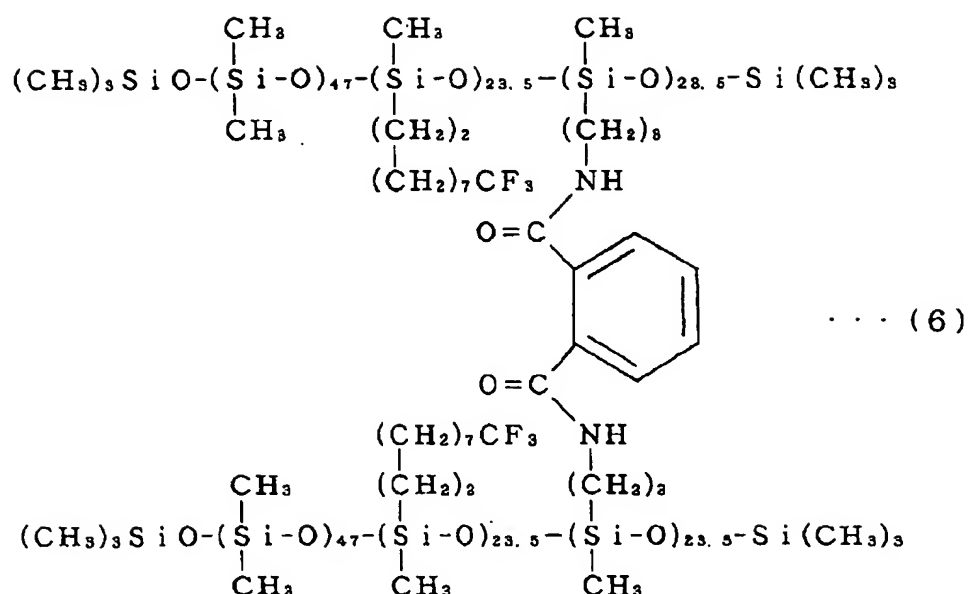
【0062】<製造例6>ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱撹拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0063】この重合体全量と10gのアリルアミンと78gの1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘプタデカフルオロ-9

-デセンとを、トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱撹拌し、アミノ基とフッ化炭化水素基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した35gのフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコーン135gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（6）の構造を支持していた。（シリコーン6）

【0064】

【化23】



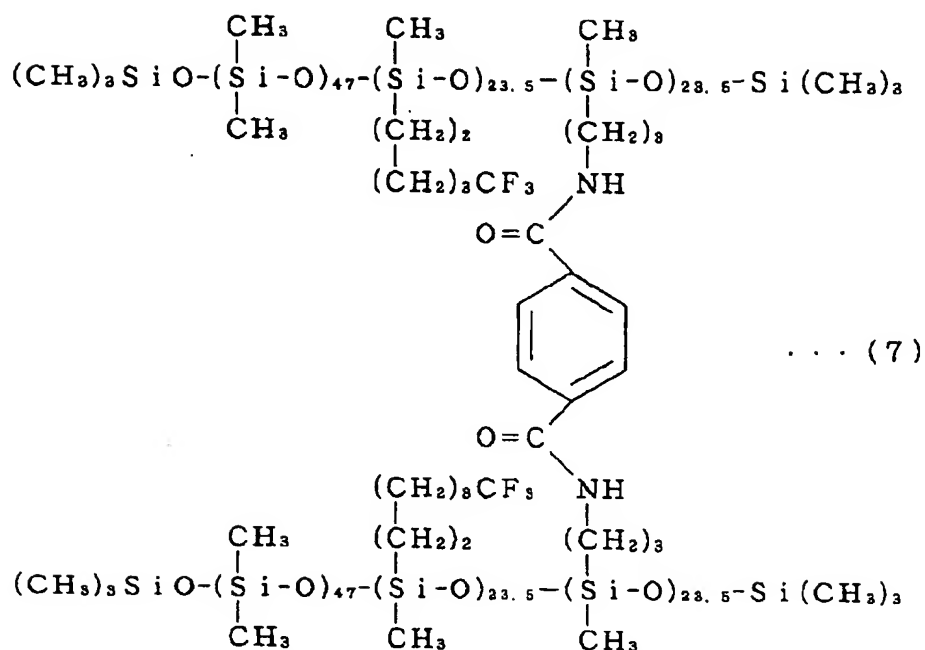
【0065】＜製造例7＞ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体96gと濃硫酸10gとをトルエン中、加熱撹拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水洗及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0066】この重合体全量と10gのアリルアミンと42gの1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロ-5-ヘキセンとを、トルエン500mLを溶媒

にして、塩化白金酸の存在下加熱撹拌し、アミノ基とフッ化炭化水素基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した35gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒；ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル＝100：0→0：100）で精製し、一般式（1）で表されるシリコーン114gを得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（1）のうち以下に示す化学式（7）の構造を支持していた。（シリコーン7）

【0067】

【化24】



【0068】＜製造例8＞ポリジメチルシロキサン環状四量体100gとポリメチルヒドロジェンシロキサン環状四量体96gとをトルエン中、加熱撹拌して重合させ、これに30gのヘキサメチルジシロキサンを加えてエンドキャッピングした。反応終了後、水及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、溶媒を留去して重合体を得た。この重合体について、粘度より平均重合度を求めたところ、約96であった。また、プロトンNMRのメチル基と珪素に結合した水素の比より、重合体中のジメチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの比はほぼ1:1であることがわかった。

【0069】この重合体全量と10gのアリルアミンと78gの1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘプタデカフルオロ-9

-デセンとを、トルエン500mLを溶媒にして、塩化白金酸の存在下加熱撹拌し、アミノ基とフッ化炭化水素基を導入した。更にこの反応物に200mLのトリエチルアミンを加え、氷冷下200mLのトルエンに溶解した17gのテレフタル酸ジクロライドを加え、生成した白色沈殿をろ過により除去した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ノルマルヘキサン：ジエチルエーテル=100:0→0:100）で精製し、一般式（I）で表されるシリコンを71g得た。このものの赤外スペクトル及びカーボン13NMRは、何れも一般式（I）のうち以下に示す化学式（8）の構造を支持していた。（シリコン8）

【0070】

【化25】



【表1】

【表1】

| 成分 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 |
|----|---------------|------|------|------|------|
| A | マイクログラスパックス | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | セタノール | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | POE(20)ヘキサメチル | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 |
| | ポリブタジエン | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| | ポリジメチルシロキサン | | | 5 | 9.5 |
| | シリコーン1 | 10 | | | |
| | シリコーン2 | | 2 | 5 | |
| | シリコーン3 | | | | 0.5 |
| | シリコーン4 | | 3 | | |
| | シリコーン5 | | 5 | | |
| B | メチルパラベン | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | 1,3-ブタンジオール | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 水 | 61.5 | 61.5 | 61.5 | 61.5 |

【0077】＜実施例5～8：配合例＞下記表2に則ってファンデーションを作成した。即ち、処方成分をニーダーに秤込み、80℃に加熱しながら混練りし、金皿に詰めて加圧成形し、ファンデーションを得た。これらのものを上腕部に塗布し、流水下、指で擦ったが、何れのファンデーションについても、落ちは認められなかつ

た。シリコーンを従来のポリジメチルシロキサンに変えた以外は同様にして行った場合は、流水下の擦りに対して抵抗性が少なかった。

【0078】

【表2】

| 成分 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|-------------|------|------|------|------|
| セリサイト | 25 | 25 | 25 | 25 |
| タルク | 25 | 25 | 25 | 25 |
| カルナウバワックス | 5 | 5 | 5 | 5 |
| マイクログラスパックス | 10 | 5 | 1 | 1 |
| 流動パラフィン | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 香料 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 酸化チタン | 20 | 20 | 20 | 20 |
| ベンガラ | 3 | 3 | 3 | 3 |
| シリコーン1 | 1 | | | |
| シリコーン2 | | 5 | | |
| シリコーン3 | | | 5 | |
| シリコーン4 | | | | 5 |
| シリコーン5 | | 1 | 5 | 5 |

【0079】＜実施例9～12：配合例＞下記の表3の処方に従ってリップカラーを作成した。即ち、処方成分を80℃で加熱溶解分散し、60℃の加温ロールをか

け、再度90℃に加熱して金型に流し込み、冷却して取り出し、リップカラーを得た。尚、このリップカラー中の本発明の必須構成要素である架橋型シリコーンを、通

常のシリコーンワニス（三次元構造）に置換したものと色移りのしやすさを比較したところ、これら実施例のものの方が優れていた。更に、これら従来品に市販の口紅オーバーコートを塗布した場合と実施例のもののみの場合とを対比したところ、色移りのしにくさはこの従来品

【表3】

の組合せと同等であり、本発明の化粧料は一品のみで、従来品二品の組合せの機能を有することがわかった。

【0080】

【表3】

| 成分 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 |
|-----------------|------|-------|-------|-------|
| マイケルスタリウム | 9 | 9 | 9 | 9 |
| ポリエチレン粉末 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| モクロウ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| カルナウバワックス | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 水添椰子油 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ラノリン | 12 | 12 | 12 | 12 |
| トリメチルシリコン（三次元） | 5 | 5 | 5 | 5 |
| オリーブ油 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| チタンマイカ | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ソルビタンセスキオレート | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| グリセリントリイソステアレート | 20.6 | 20.6 | 20.6 | 20.6 |
| 赤色201 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 黄色4号アルミレーキ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ベンガラ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 香料 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| シリコーン1 | 10 | | | |
| シリコーン2 | | 10 | | |
| シリコーン3 | | | 2 | |
| シリコーン4 | 2 | 1 | 5 | 5 |
| シリコーン5 | | 1 | 5 | 7 |

【0081】＜実施例13～16：配合例＞下記の表4の処方に従って、ヘアブロスプレーを作成した。即ち、処方成分を加熱溶解冷却し、スプレーノズル付き耐圧容器に充填し、天然ガスを注入して密閉し、スプレーを得た。このものは、本発明の必須構成要素である架橋

【表4】

型シリコーンを通常のポリジメチルシロキサン（100 c. s.）に置換したものに比べて髪通りの良さが長く持続した。

【0082】

【表4】

| 成分 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| ポリジメチルシロキサン(100c.s.) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| ポリジメチルシロキサン(1c.s.) | 80 | 80 | 80 | 80 |
| シリコーン1 | 5 | | | |
| シリコーン2 | | 5 | | |
| シリコーン3 | 5 | 1 | 10 | |
| シリコーン4 | | 4 | | 10 |

【0083】＜実施例17：官能評価＞専門パネラー10名で本発明の化粧料（実施例1）の官能評価を行った。比較例として、シリコーン1をポリジメチルシロキサン（100c. s.）に置換したものをを用いた（比較例1）。評価項目は、しっとり感、水滴を落としたときの撥水性、肌なじみの良さ、上に乗せたメイクアップ料の崩れにくさ、および総合評価とし、「良い」を評点

【表5】

| 評価項目 | 実施例の平均評点 | 比較例の平均評点 |
|---------------|----------|----------|
| しっとり感 | 4.5 | 4.0 |
| 水滴を落としたときの撥水性 | 4.4 | 3.8 |
| 肌なじみの良さ | 4.6 | 3.2 |
| メイクアップ料の崩れにくさ | 4.4 | 3.8 |
| 総合評価 | 4.5 | 3.8 |

【0085】＜実施例18：官能評価＞専門パネラー10名で本発明の化粧料（実施例8）の官能評価を行った。比較例として、シリコーン4、5をシリコーンワニスに置換したものをを用いた（比較例2）。評価項目は、しっとり感、水滴を落としたときの撥水性、肌なじみの良さ、メイクアップ料の崩れにくさ、および総合評価とし、「良い」を評点5、「やや良い」を評点4、「普

【表6】

| 評価項目 | 実施例の平均評点 | 比較例の平均評点 |
|---------------|----------|----------|
| しっとり感 | 4.5 | 3.2 |
| 水滴を落としたときの撥水性 | 4.3 | 3.8 |
| 肌なじみの良さ | 4.3 | 3.2 |
| 崩れにくさ | 4.4 | 3.6 |
| 総合評価 | 4.4 | 3.4 |

【0087】＜実施例19：官能評価＞専門パネラー10名で本発明の化粧料（実施例12）の官能評価を行った。比較例として、シリコーン4、5をシリコーンワニスに置換したものをを用いた（比較例3）。評価項目は、色移りのしにくさ、水滴を落としたときの撥水性、唇へのなじみの良さ、崩れにくさ、および総合評価とし、「良い」を評点5、「やや良い」を評点4、「普通」を

5、「やや良い」を評点4、「普通」を評点3、「やや悪い」を評点2、「悪い」を評点1とした五段階評価で行った。結果を表5に示す。これにより、本発明の化粧料が優れた官能特性を有することがわかる。

【0084】

【表5】

通」を評点3、「やや悪い」を評点2、「悪い」を評点1とした五段階評価で行った。結果を表6に示す。これにより、本発明の化粧料が優れた官能特性を有することがわかる。

【0086】

【表6】

評点3、「やや悪い」を評点2、「悪い」を評点1とした五段階評価で行った。結果を表7に示す。これにより、本発明の化粧料が優れた官能特性を有することがわかる。

【0088】

【表7】

【表7】

| 評価項目 | 実施例の平均評点 | 比較例の平均評点 |
|---------------|----------|----------|
| 色移りのしにくさ | 4.3 | 3.4 |
| 水滴を落としたときの撥水性 | 4.5 | 4.2 |
| 肌なじみの良さ | 4.2 | 3.2 |
| 崩れにくさ | 4.3 | 3.4 |
| 総合評価 | 4.4 | 3.6 |

【0089】＜実施例20：官能評価＞専門パネラー10名で本発明の化粧料（実施例14）の官能評価を行った。比較例として、シリコン2、3、4をポリジメチルシロキサンに置換したものをを用いた（比較例4）。評価項目は、ツヤの持続性、水滴を落としたときの撥水性、梅通りの良さ、セットの崩れにくさ、および総合評価とし、「良い」を評点5、「やや良い」を評点4、

「普通」を評点3、「やや悪い」を評点2、「悪い」を評点1とした五段階評価で行った。結果を表8に示す。これにより、本発明の化粧料が優れた官能特性を有することがわかる。

【0090】

【表8】

| 評価項目 | 実施例の平均評点 | 比較例の平均評点 |
|---------------|----------|----------|
| 塗の持続性 | 4.3 | 3.2 |
| 水滴を落としたときの撥水性 | 4.4 | 4.0 |
| 梅通りの良さ | 4.5 | 3.8 |
| 崩れにくさ | 4.3 | 3.4 |
| 総合評価 | 4.4 | 3.8 |

【0091】＜実施例21：配合例＞次に示す処方に基づいてファンデーションを作成した。即ち、A部をヘンシェルミキサーに秤込んで低速混合し、速度を高速に切り替えてB部を徐々に加えてコーティングした。次いで、これを1mmヘリングボーンスクリーンを装着したバルベライザーで仕上げ粉碎し、金皿に詰めて加圧成形し、ファンデーションを得た。

【0092】（A部）

セリサイト：30重量部

タルク：40重量部

酸化チタン：15重量部

黄色酸化鉄：4重量部

ベンガラ：1重量部

（B部）

スクワラン：5重量部

シリコン8：5重量部

【0093】

【発明の効果】本発明の化粧料は撥水性と処方成分の相溶性が改善されているため、優れた官能特性と機能を有する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.